

УДК 536.468

Ф.С.БАЛЕВ, С.Е.СЕЛИВАНОВ, д-р техн. наук

*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет***ГОРЮЧЕСТЬ И ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Приводится аналитический литературный обзор по горючести и процессу горения полимерных материалов.

Под горючестью (*combustibility*) следует понимать способность материала к горению [1].

В соответствии с [2] предусмотрено проводить оценку пожароопасности строительных материалов по горючести и при этом подразделять их на три группы: негорючие, трудногорючие и горючие.

Исходя из мировой практики, проводить оценку пожароопасности ПСМ только по горючести недостаточно для учета различных условий применения материалов и профилактики предупреждения пожаров. Поэтому целесообразно проводить оценку пожароопасности ПСМ по воспламеняемости, что позволяет дифференцированно определять рациональные области применения горючих полимерных материалов в строительстве. По воспламеняемости возможна классификация материалов на невоспламеняемые, трудновоспламеняемые и легковоспламеняемые.

Исходя из вышесказанного, рассматривая большинство полимерных материалов (ПМ), представляющих собой органические вещества, которые при температурах выше 773 К воспламеняются и горят, согласно принятой в ГОСТ 17088-71 [3] классификации их относят к сгораемым веществам (или к горючим по ГОСТ 12.1.044-89 [1]). Из сгораемых ПМ выделяют трудновоспламеняемые, а из последних – самозатухающие материалы. Классификация материалов по горючести (возгораемости), принятая за рубежом, примерно соответствует указанной выше отечественной. Как указывается в [4], существенным недостатком современной терминологии является некоторая неопределенность основополагающего термина “горение”, включающего целый ряд одновременно протекающих физических и химических процессов.

Среди выпускаемых отечественной и зарубежной промышленностью ПМ лишь немногие относятся к группе трудносгораемых: политетрафторэтилен (ПТФЭ, тефлон), поливинилхлорид (ПВХ), фенольные и карбамидоформальдегидные смолы. Пониженная горючесть этих и некоторых других полимеров обусловлена обильным выделением при деструкции негорючих летучих продуктов в газовую фазу или же ускоренным процессом коксообразования. Присутствие наполните-

лей и других добавок в ПСМ на основе данного ПМ может приводить к изменению группы горючести; например, из трудносгораемого ПВХ при введении горючих пластификаторов или иных добавок, улучшающих эксплуатационные характеристики материалов, зачастую получаются сгораемые материалы (или с пониженной огнестойкостью). Сравнительные данные по горючести ПМ содержатся в [5, 6] и др.

Химические процессы, лежащие в основе горения ПМ, рассматривались во многих работах [4, 7, 8]. Однако кинетика и механизм реакций, приводящих к разложению ПМ в условиях горения, остаются малоисследованными, и на практике приходится пользоваться данными, полученными в условиях более умеренного нагрева образцов сравнительно малых размеров в лабораторных условиях (например, методом линейного пиролиза – одномерного продвижения фронта реакции термического разложения – термолиза вещества при воздействии плоского источника нагрева). Согласно мнению некоторых исследователей [9], горение полимеров начинается с эндотермической реакции термической деструкции, приводящей к образованию остатка и выделению горючих газов, которые затем сгорают в экзотермической реакции с окислителем (кислородом воздуха). Выделяющаяся в последней реакции теплота частично отводится в окружающую среду, но в основном передается поверхности полимера, что приводит к ускорению реакции термической деструкции и, в конечном счете, к воспламенению полимера. Здесь следует отметить различие смысла понятий "термостойкость" полимера (интенсивность изменения его свойств под действием высокой температуры) и "горючесть" полимера (его способность к воспламенению и распространению пламени). Например, при увеличении содержания галогена в ПМ термостойкость полимера снижается за счет ослабления и разрушения связей типа C–X, но и горючесть его тоже снижается из-за уменьшения концентрации горючих газообразных продуктов разложения. Не существует также прямой корреляции между температурой воспламенения и самовоспламенения полимера: воспламенение наступает при интенсивной термической деструкции полимера, а самовоспламенение возникает в результате самоускорения термоокислительной деструкции продуктов термодеструкции и поверхностного слоя полимера в связи с интенсификацией процесса диффузии окислителя вглубь ПМ [9].

Высокотемпературное разложение полимеров зачастую сопровождается образованием в приповерхностных слоях образца новой фазы – карбонизованного слоя кокса, который постепенно выгорает вследствие реакции углеродной поверхности с окислителем; скорость этой реакции контролируется упомянутым выше процессом диффузии ки-

слорода в образец. Определяющая роль поверхности ПМ в процессах горения, установленная в новейших исследованиях, требует особого рассмотрения.

Экспериментальные данные подтверждают, что ПМ относятся к веществам, газифицирующимся при горении [4]. Зарождение и возникновение горения обычных ПМ в нормальных условиях их эксплуатации чаще всего осуществляется именно в газовой фазе в результате газофазного воспламенения горючих продуктов термической и термоокислительной деструкции полимеров. Воспламенение ПМ происходит только при достижении таких условий, когда возможен стационарный процесс горения; в противном случае возникшее пламя будет гаснуть (это явление называется вспышкой). Промежуток времени, отсчитываемый от начала воздействия внешнего источника теплоты на ПМ до момента появления пламени, называется периодом индукции (само)воспламенения. Эта величина может быть оценена как экспериментально, так и теоретическим путем [10]. При теоретическом анализе процессов воспламенения и горения ПМ ввиду указанной выше сложности и неизученности физико-химических механизмов этих процессов опираются главным образом на общие представления химической кинетики и практической теории горения [11, 12]. Результаты применения этих представлений для теоретического описания характера процесса горения полимеров содержатся в работах [4, 7, 13, 14].

При детальном анализе сложных явлений, происходящих в полимере при горении, выделяют отдельные зоны и стадии горения [4]. В газовой фазе распространяется пламя (реакция горения, распространяющаяся в пространстве с дозвуковой скоростью). “Подготовка” материала к горению осуществляется в твердой фазе. Поэтому можно различить пять зон горения (рисунок): зона пиролиза (приповерхностный слой), поверхностная зона (поверхностный слой), предпламенная зона (газовую) зона, зона пламени и зона догорания. В соответствии с изложенным выше различают следующие временные стадии горения: нагрев, деструкцию, воспламенение, горение (а также догорание).

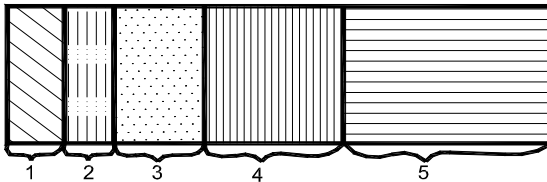


Рис.1 – Зоны горения:

1 – зона пиролиза; 2 – поверхностная зона; 3 – предпламенная зона; 4 – зона пламени; 5 – зона догорания.

Общий характер процессов, протекающих в различных зонах горения, можно представить следующим образом.

В приповерхностном слое ПМ (поз.1 на рисунке) осуществляется пиролиз – процесс самопроизвольного распада структуры исходного материала при нагреве до высоких температур без доступа кислорода. Он может протекать без химического воздействия окружающей среды или же при поступлении путем диффузии к поверхности распадающегося материала реагентов, ускоряющих процесс распада. Полимер разрушается в результате так называемых первичных химических реакций деструкции – реакций отщепления (деполимеризации, дегидратации, дегидрогалогенирования и др.). Соотношение между скоростями этих реакций, как и механизм деполимеризации, изменяется с температурой. В интервале температур 300-800 °С некоторые полимеры разрушаются с преимущественным образованием мономеров; для других материалов образование мономерных осколков не наблюдалось [15].

В поверхностной зоне (поз.2 на рисунке) осуществляется термоокислительная деструкция ПМ. При температурах ниже 250 °С начальными продуктами окисления являются гидроперекиси, при повышении температуры до 400 °С и более стойкость гидроперекисей уменьшается, и преобладающую роль начинают играть цепные реакции.

Температуры начала окисления ПМ значительно ниже температур пиролиза, причем характер распада существенно зависит от атмосферы, в которой находится полимер; так, ПЭ в вакууме распадается наполовину только при 406 °С, а в присутствии кислорода воздуха распадается на 30-40% уже при 150 °С, причем изменяется и состав продуктов разложения.

При высоких температурах, которые достигаются в первой и второй зонах горения ПМ, возможно протекание так называемых вторичных процессов деструкции – циклизации, структурирования и др. При наличии кислорода структурирование ПМ с повышением температуры часто ускоряется. При активации поверхности за счет теплового, пламенного или электрического источника (например, источника УФ-излучения) скорости процессов дегидрохлорирования и сшивания при деструкции ПВХ в атмосфере кислорода возрастают. Процессы структурирования материала способствуют уплотнению его поверхностного слоя. Процессам сшивания часто сопутствуют и содействуют реакции циклизации, замещения и др. Эти представления лежат в основе признания роли поверхностного слоя как регулятора процессов воспламенения и горения ПМ и являются ключом к пониманию механизмов фи-

зической модификации ПМ.

В процессах деструкции и горения состав ПМ изменяется, поэтому существенно изменяются его физические, в частности, теплофизические, свойства, что сказывается на условиях протекания процессов диффузии и теплопередачи. Изменяется также механическое состояние поверхности ПМ, в частности, образование и развитие микропор и микротрещин на поверхности приводит к уменьшению теплопроводности материала [16]. Вследствие этого внутренние слои материала будут прогреваться меньше, если только отсутствует экзотермическая реакция с большим тепловым эффектом. Такая реакция возможна при наличии макропор, и при беспрепятственной диффузии органических продуктов распада в зону пламени полимер остается горючим. С повышением температуры возрастает и удельная теплоемкость полимеров, в области фазовых переходов эта величина скачкообразно изменяется [17]. При увеличении удельной теплоемкости горючесть ПМ, в общем, снижается.

Из проведенного обзора видно, что имеющиеся литературные данные дают лишь общую ориентировку в отношении поиска путей снижения горючести ПМ, который имеет в основном эмпирический характер. Однако в самое последнее время применение мощных современных физических средств экспериментального исследования поверхностей позволяет глубже понять роль поверхностного слоя полимера как регулятора процессов воспламенения и горения и на этой основе разработать новые, более эффективные способы снижения горючести ПМ.

1.ГОСТ 12.1.044–89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Введ. 01.01.91 г. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 143 с.

2.СНиП 2.01.02-85. Противопожарные нормы. – М.: 1986. – 12 с.

3.ГОСТ 17088-71. Введ. 01.01.72 г. – М.: Изд-во стандартов, 1971.

4.Кодолов В.И. Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 157 с.

5.Андрианов Р.А. и др. Огнестойкость полимерных строительных материалов. Обзорная информация. – М.: ВНИИЭСМ, 1973. – 60 с.

6.Бондарь К.Я., Ершов В.Л., Соломенко М.Г. Полимерные строительные материалы. – М.: Стройиздат, 1974. – 268 с.

7.Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.

8.Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. – М.: ИЛ, 1959. – 262 с.

9.Bostic I.E., Yen K.N., Barner R.H. // J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, №2. – P.471-482.

10.Селиванов С.Е. Прогнозирование показателей воспламеняемости полимерных композиционных материалов и методы снижения их горючести: Дисс.... д-ра техн. наук: 05.26.03. – М., 1997. – 426 с.

11. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. – 491 с.
12. Хитрин Л.Л. Физика горения и взрыва. – М.: МГУ, 1957. – 442 с.
13. Булгаков В.К., Кодолов В.И., Липанов А.М. Моделирование горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
14. Вильямс Ф.А. Теория горения. – М.: Наука, 1971. – 615 с.
15. Берлин А.А. и др. Старение и стабилизация полимеров. – М.: Наука, 1964. – 133 с.
16. Шленский О.Ф. Тепловые свойства стеклопластиков. – М.: Химия, 1973. – 222 с.
17. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. – М.: Мир, 1972. – 236 с.

Получено 30.10.2007

УДК 678.5

В.Л.АВРАМЕНКО, канд. техн. наук

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В РАЗВИТИИ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА (обзор)

Выполнен обзор современных технологий получения традиционных и новых марок полиэтилена – линейного металлоценового, бимодального. Рассматриваются преимущества новых марок полиэтилена.

Бурный рост производства полимеров начался в 1955 г., когда были открыты катализаторы Циглера-Натта, которые дали возможность получать полиэтилен при низком давлении. Начиная с 1955 г. мировое производство пластических масс каждые 5 лет удваивалось и к 2000 г. достигло 200 млн. т. По различным прогнозам мировой объем производства полимеров к 2010 г. превысит 300 млн. т [1].

Машиностроение, авиация, космонавтика, радиоэлектроника, приборостроение, электро- и радиотехника, легкая промышленность, транспорт, строительство, медицина, сельское хозяйство, производство пищевых продуктов не могут обойтись без широкого использования полимеров. Современные отрасли культуры – печать, кино, радио, телевидение широко используют полимерные материалы.

С каждым годом все больше и больше необычных свойств находят у полимеров. Именно в этом главная причина их триумфального шествия: они открывают принципиально новые возможности технического производства, научного и художественного творчества, оказывают сильнейшее влияние на формы существования, помогают обеспечить комфорт даже в очень сложных условиях.

Полимерные материалы включают в себя: природные, искусственные и синтетические полимеры.

Полимерное состояние – одна из основных форм существования